



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C09K 11/64</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/0679</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月19日(19.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02739</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月7日(07.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/224661 1996年8月8日(08.08.96) JP 特願平8/224662 1996年8月8日(08.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東京化学研究所(KABUSHIKI KAISHA TOKYO KAGAKU KENKYUSHO)[JP/JP] 〒242 神奈川県大和市下鶴間2丁目2番1号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森山浩文(MORIYAMA, Hirofumi)[JP/JP] 森山智文(MORIYAMA, Tomofumi)[JP/JP] 〒152 東京都目黒区南3丁目9番22号 Tokyo, (JP) 小林幸江(KOBAYASHI, Yukie)[JP/JP] 〒242 神奈川県大和市深見西8丁目4番8号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤正年、外(SATO, Masatoshi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目21番19号 秀和第2虎ノ門ビル 三和国际特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ALUMINATE-BASE PHOSPHOR</p> <p>(54)発明の名称 アルミン酸塩系蛍光体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A process by which a three-wavelength or photostimulable aluminate-base phosphor that is easy of pulverization and excellent in luminescence characteristics because of its lowered content of fine particles can be prepared in a high yield, wherein α-alumina powder having a primary particle diameter of 0.3 to 30 μm and being substantially free from any fracture surface is used as the starting alumina in the synthesis.</p> <div data-bbox="774 1213 1575 1694" data-label="Image"> </div>		

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

本発明は、アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用いることにより、粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留りが高い3波長用又は蓄光性アルミン酸塩系蛍光体の製造方法である。

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TM	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IT	イタリア	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア				
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

アルミン酸塩系蛍光体の製造方法

技術分野

本発明は、例えば、紫外線で励起されて青色、青緑色或いは緑色発光を示す3波長形蛍光ランプ等に使用されるアルミン酸塩系蛍光体、又は、紫外線、可視光で励起されて長時間の残光性を示す蓄光材等に使用される残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

蛍光ランプは1938年に製造開始されて以来、発光輝度、発光効率、演色性、寿命などの特性向上がはかられてきた。近年、450nm(青)、540nm(緑)、610nm(赤)の各々の波長付近に強く蛍光を集中させることにより、演色性を改良した自然光に近い蛍光ランプ、所謂「3波長形蛍光ランプ」が広く使用されている。

この3波長形蛍光ランプには、例えば、青色蛍光体としてはバリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、緑色蛍光体としてはセリウム-マグネシウム-アルミネイト蛍光体が、また赤色蛍光体としては酸化イットリウム蛍光体が使用されてきた。

例えば、青色蛍光体又は緑色蛍光体のアルミン酸塩系蛍光体の製造には、アルミナ粉末に、アルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)或いはセリウム(Ce)の化合物粉末を混合し、更に、発光を生じさせるための付活剤として少量のユーロピウム(Eu)、マンガン(Mn)やテルビウム(Tb)が1種以上添加混合された原料が用いられる。これら混合原料は、1,000℃を越える高温にて焼成された後粉碎され、更に分級、洗浄等の処理が行われ、ランプ用蛍光体として用いられる。

一方、夜間表示や夜光時計用として、放射性物質を蛍光体に添加した自発光性夜光塗料が利用されてきた。最近に至っては放射性物質を用いない長時間の残光性を有する蓄光性蛍光体の応用が広く検討されている。蓄光性蛍光体としては、例えばユーロピウム付活ストロンチウムアルミネイトが主として検討されている(特許第2543825号公報)。

発明の開示

蛍光体の特性は、蛍光体粒子の一次粒子径に影響を受け、発光効率は蛍光体粒子が大きいほうが高いことはよく知られているが、一方、実用蛍光体は発光特性に加え塗布性にも優れていることが必要であり、その点から3波長形蛍光ランプ用蛍光体では、通常 $4\sim 10\mu\text{m}$ の一次粒子径の蛍光体が使用されている。また、蓄光性蛍光体では、通常 $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の一次粒子径の蛍光体が使用されている。

更に、蛍光体の発光特性は微量不純物に大きく影響を受けることはよく知られている。そのため、アルミン酸塩系蛍光体の基体となるアルミネイトには、高純度に精製した高純度 α -アルミナ或いは高純度 γ -アルミナ等の高純度アルミナ粉末が主原料として用いられる。これら高純度アルミナ粉末は、一次粒子径が微細で通常 $1\mu\text{m}$ 未満であり凝集が強いため、焼成後の蛍光体は堅い凝集粒子を形成する。

一方、これらの堅い凝集粒子を粉砕することにより低減することも出来るが、凝集粒子の残留や粉砕に伴う微粒子の生成により粉砕後の粒度分布は広いものとなる。そのためこれらの高純度アルミナ粉末を用いて合成された蛍光体は、サブミクロンから約 $100\mu\text{m}$ の広い粒度分布からなる粉末となる。

即ち、アルミン酸塩系蛍光体は、原料アルミナとして一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の微細な高純度アルミナ原料を用い、高温焼成によりサブミクロンから約 $200\mu\text{m}$ の蛍光体粒子に成長する。そのため、焼成後の蛍光体粒子は粒度分布が広く且つ強く凝集しており粉砕する必要がある。加えて分級により微粒子及び粗大粒子を除去することが必須である。その結果、粉砕による一次粒子の破壊や結晶性の不均一化を原因とする発光特性の低下、更には蛍光体粒子としての歩留りが低い等大きな問題があった。

従って、これまで粉砕が容易で且つ微粒子が少なく発光特性に優れ、製品歩留りが高いアルミン酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプ用蛍光体及び蓄光性蛍光体では共に未だ得られていない。

かかる事情のもとで、本発明らは鋭意検討を重ねた結果、青色蛍光体、青緑蛍光体或いは緑色蛍光体として、3波長形蛍光ランプ等に適するアルミン酸塩蛍光体及び蓄光材等に適するアルミン酸塩蛍光体の製造方法を見い出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、粉碎が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留りが高いことを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法を得ることを目的とする。

即ち、本発明に係るアルミン酸塩系蛍光体の製造方法では、アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用いるものである。

本発明の1つの態様によれば、アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物であり、

M_1 がバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から20の範囲にあるものである。

また、本発明の別の態様によれば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム(Tb)及び/又はマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物であり、

M_2 がマグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

d が0.9から1.1、 e が0.9から1.1、 f が5.5であるものである。

更に、本発明の別の態様によれば、アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



(M_3 はストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、 h は0.5から1.1)

で示される複合酸化物基体に、付活剤としてのユーロピウム(Eu)が M_3 で表す金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加され、更に、共付活剤として、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム

(Yb)、ルテチウム(Lu)、マンガン(Mn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、スカンジウム(Sc)からなる群の少なくとも1つ以上の元素がM₃で表す金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体である。

また、より具体的には、アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



(M₃はストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、hは0.5から1.1)で示される複合酸化物基体に、更に鉛(Pb)、亜鉛(Zn)及びビスマス(Bi)から選ばれる少なくとも1種の金属元素が添加された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体である。

例えば、原料アルミナとして一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破砕面を有しないα-アルミナ粉末としては、アルミナ純度が99.9重量%以上のものを用いる方法である。

本発明は粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留りがよいアルミン酸塩系蛍光体の製造方法に関するもので、原料のα-アルミナには一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破砕面を有しないα-アルミナ粉末を用いる。このα-アルミナ粉末には、例えば、住友化学工業株式会社からアドバンストアルミナの商品名で販売されているα-アルミナを用いることが出来る(特開平6-191833号、特開平6-191835号、特開平6-191836号)。

これら一次粒子径が0.3μm以上で30μm以下の実質的に破砕面を有しないα-アルミナ粉末は凝集粒子がほとんど無く、粒度分布がシャープである。驚くことにこのα-アルミナ粒子は、これと共にアルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、或いはセリウム(Ce)等の化合物と反応して、微粒子が少なく、且つ凝集が少ないアルミン酸塩系蛍光体粒子になることを見い出した。

この理由は明確ではないが、このα-アルミナ粉末は凝集粒子がほとんど無く

微粒子を有しないため分散性に優れ、アルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、或いはセリウム(Ce)等の化合物粉末と均質に混合されるため微粒子の生成が少ない蛍光体になると考えられる。

一方、 $30\mu\text{m}$ を越える場合はアルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、或いはセリウム(Ce)等の化合物粉末との反応が困難となる。更に、輝度等の発光性を高めるためには α -アルミナのアルミナ純度が99.9重量%以上であることが好ましい。

アルミン酸塩を構成するマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、或いはセリウム(Ce)の化合物粉末としては酸化物、或いは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解して酸化物になりうるものが使用出来る。

アルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $a\text{M}_1\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物の場合、 a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から20の範囲になるように混合される。

例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物の場合、 a が0.9から1.7、 b が1.5から2.1、 c が8の範囲にあることが好ましい。

また例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(\text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物の場合、 a が1.0から1.5、 c が6の範囲にあることが好ましい。

更に例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a\text{SrO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として添加された化合物の場合、 a が3.9から4.1、 c が7の範囲にあることが好ましい。

一方、アルミン酸塩系蛍光体が一般式で $d\text{CeO}_{1.5} \cdot e\text{M}_2\text{O} \cdot f\text{Al}_2\text{O}_3$ で示

される複合酸化物基体にテルビウム(Tb)及び／又はマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物の場合、dが0.9から1.1、eが0.9から1.1、fが5.5の範囲にあることが好ましい。

発光を生じさせるための付活剤となるユーロピウム(Eu)、マンガン(Mn)、テルビウム(Tb)等の原料としては、酸化物、或いは水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物など高温で分解し酸化物になりうるものが使用出来る。

添加量としては、例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O} \cdot b\text{MgO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウム(Eu)の添加量が0.01aから0.15a、マンガン(Mn)の添加量が0.15b以下の範囲にあることが好ましい。

例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a(\text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)からなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウム(Eu)の添加量が0.01aから0.15a、マンガン(Mn)の添加量が0.20a以下の範囲にあることが好ましい。

例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $a\text{SrO} \cdot c\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、ユーロピウム(Eu)の添加量が0.02aから0.06aの範囲にあることが好ましい。

例えば、アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $d\text{CeO}_{1.5} \cdot e\text{M}_2\text{O} \cdot f\text{Al}_2\text{O}_3$ で示される複合酸化物基体にテルビウム(Tb)及び／又はマンガン(Mn)からなる付活剤が添加されたアルミン酸塩系蛍光体の場合、テルビウム(Tb)の添加量が0.3dから0.5d、マンガン(Mn)の添加量が0.15e以下の範囲にあることが好ましい。

これら原料をボールミル、V型混合機等を用い混合した後、1,100から1,800℃にて数時間焼成する。更に前記方法にて得られた生成物をボールミル、ジェットミル等を用い解砕した後、洗浄するが、必要に応じて分級する。

更に蛍光体粒子への反応を促進するためフラックスを添加することも可能であ

る。フラックスとしては、例えば酸化ホウ素が使用出来る。

一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を原料に用いて得られた本発明によるアルミン酸塩系蛍光体は、粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留りが高いため3波長形蛍光ランプとして極めて有用である。

また、本発明で製造される具体的な残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体としては、アルミン酸塩を母結晶に含む蛍光体であればよい。例えば特許第2543825号公報及び特願平7-112574号公報に記載された数10分～数時間の残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体が例示される。

残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体が、一般式 $hM_3O \cdot Al_2O_3$ [M_3 はストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、 h は0.5から1.1]で示される複合酸化物基体に、ユーロピウム(Eu)が付活剤として、更にランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、マンガン(Mn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、スカンジウム(Sc)からなる群の少なくとも1つ以上の元素が共付活剤として添加された化合物の場合、添加量は M_3 で表す金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下であることが好ましい。

例えば、蓄光性アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $hSrO \cdot Al_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として、更にジスプロシウム共付活剤として添加された化合物の場合、 h が0.9から1.1の範囲にあることが好ましい。更に、残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体が一般式 $hCaO \cdot Al_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として、更にネオジウムが共付活剤として添加された化合物の場合、 h が0.9から1.1の範囲にあることが好ましい。

更に、例えば、蓄光性アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $hSrO \cdot Al_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として、更にジスプロシウ

ムが共付活剤として添加された化合物の場合、ユーロピウム(Eu)の添加量が0.01hから0.1h、ジスプロシウム(Dy)の添加量が0.02hから0.2hの範囲にあることが好ましい。例えば、蓄光性アルミン酸塩系蛍光体が一般式 $hCaO \cdot Al_2O_3$ で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)が付活剤として、更にネオジウム(Nd)が共付活剤として添加された化合物の場合、ユーロピウム(Eu)の添加量が0.01hから0.1h、ネオジウム(Nd)の添加量が0.02hから0.2hの範囲にあることが好ましい。これら好ましい範囲より少量或いは多量の付活剤添加は輝度を低下させるため好ましくない。

また、共付活剤としてランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、マンガン(Mn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、スカンジウム(Sc)からなる群の少なくとも1種の金属元素を一般式 $hM_2O \cdot Al_2O_3$ で示される複合酸化物基体において0.001hから0.1h添加することが出来る。

これら原料をボールミル、V型混合機等を用い混合した後、1,100から1,800℃にて数時間焼成する。更に前記方法にて得られた生成物をボールミル、ジェットミル等を用い解砕した後、洗浄するが、必要に応じて分級する。

更に蛍光体粒子への反応を促進するためフラックスを添加することも可能である。フラックスとしては、例えば酸化ホウ素が使用出来る。

一次粒子径が $0.3\mu m$ 以上で $30\mu m$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を原料に用いて得られた本発明による蓄光材用アルミン酸塩系蛍光体は、粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため残光特性に優れ、製品歩留りが高いため蓄光材として極めて有用である。

図面の簡単な説明

図1は α -アルミナ粉末(AA2)の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面である。

図2は α -アルミナ粉末(AA3)の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面である。

図3は α -アルミナ粉末(AA5)の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面である。

図4は α -アルミナ粉末(AA10)の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面である。

図5は α -アルミナ粉末(RA-40)の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面である。

図6a及び図6bはAA10を用いた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面であり、図6aは2,000倍、図6bは5,000倍である。

図7a及び図7bはRA-40を用いた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真による粒子形状を示す図面であり、図7aは2,000倍、図7bは5,000倍である。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1. 各種特性評価方法

1. α -アルミナ粉末の特性評価方法

(1) α -アルミナ粉末の一次粒子径は、 α -アルミナ粉末のSEM(走査型電子顕微鏡、日本電子株式会社製：T-300)写真から80ないし100個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値を求めた。円相当径とは、面積が等しい真円の直径に換算した値である。

(2) α -アルミナ粉末の平均粒子径(D50)及び粒度分布(D90/D10)は、レーザー散乱法を測定原理とするマスターサイザー(マルバーン社製)を用いて測定した。

(3) α -アルミナ粉末の比表面積はBET法で測定した。

(4) α -アルミナ粉末の純度分析は発光分析装置(島津製作所製 CQM-75)を用いて行った。

2. アルミン酸塩系蛍光体の特性評価方法

(1) アルミン酸塩系蛍光体の平均粒子径(X50)及び粒度分布(X90/X10)は、レーザー散乱法を測定原理とするSKレーザーミクロンサイザー(セイシン企業製)を用いて測定した。

(2) アルミン酸塩系蛍光体の粒子形状は走査型電子顕微鏡(日本電子株式会社製: T-220A)を用いて撮影した。

(3) アルミン酸塩系蛍光体の発光強度は蛍光分光光度計(オプトリサーチ社製)を用いて測定した。

(4) 残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体の残光強度は以下の方法により実施した。蛍光体粉末を試料容器に充填し(直径38mm, 厚さ5mm)、16時間暗所に保管した後、試料容器の150mm高さに設置した蛍光灯を10分間照射した。照射停止した後一定時間経過した時の残光強度を輝度計(松下電子工業照明R&Dセンター製: 5712型)及び光電管(浜松ホトニクス製: R847型)を用いて測定した。

表 1

α -アルミナ名	一次粒子径 (μm)	平均粒子径 : D50 (μm)	粒度分布 : D90/D10
AA2	1.7	4.3	4.8
AA3	2.6	5.3	4.9
AA5	3.9	6.7	3.7
AA10	9.6	10.9	2.1
RA-40	0.46	2.7	7.0

表 2

α -アルミナ名	BET(m^2/g)	粒子形状	純度(重量%)
AA2	1.0	図1	>99.99
AA3	0.7	図2	>99.99
AA5	0.5	図3	>99.99
AA10	0.4	図4	>99.95
RA-40	3.6	図5	>99.99

本実施例で用いた一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末には、住友化学工業株式会社から「アドバンストアルミ

ナ」の商品名で販売されている前記表 1 及び表 2 に示す物性のアルミナ粉末を用いた。尚、比較例としては、RA-40 (市販品；岩谷化学工業株式会社製) のアルミナ粉末を用いた。各々の α -アルミナ粉末の走査型電子顕微鏡での粒子形状を図 1 ～図 5 の図面代用写真に示す。

実施例 2. 蛍光体 $(\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の作成

α -アルミナ	247.25 g
炭酸バリウム	88.79 g
塩基性炭酸マグネシウム	43.53 g
酸化ユーロピウム	8.80 g
フッ化アルミニウム	12.60 g

α -アルミナに各々 AA10 或いは RA-40 を用いた前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中 1,300℃ で 3 時間焼成した後、得られた酸化物を粉砕した。更にこの粉末を還元性雰囲気中 1,300℃ で 3 時間焼成し蛍光体を得た。

得られた蛍光体の組成式は次の通りであり、各蛍光体の平均粒子径、粒度分布、発光ピーク、発光強度は次の表 3 に示す。尚、発光強度は RA-40 を用いた蛍光体を 100% として計算した値である。

$(\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

表 3

原料名	平均粒子径 X50 (μm)	粒度分布 X90/X10	発光ピーク (nm)	発光強度 (%)
AA10	18.5	3.2	451	102.9
RA-40	18.3	4.2	451	100

また、図 6 a 及び図 6 b は AA10 を用いた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、図 6 a は 2,000 倍、図 6 b は 5,000 倍である。図 7 a 及び図 7 b は RA-40 を用いた蛍光体の走査型電子顕微鏡写真での粒子形状の図面代用写真であり、図 7 a は 2,000 倍、図 7 b は 5,000 倍である。

実施例 3. 蛍光体 $(\text{Ce}_{0.65}\text{Tb}_{0.35})\text{O}_{1.5} \cdot \text{MgO} \cdot 5.5\text{Al}_2\text{O}_3$ の作成

α-アルミナ	271.98 g
酸化セリウム	55.93 g
塩基性炭酸マグネシウム	43.53 g
酸化テルビウム	31.48 g
フッ化アルミニウム	13.86 g
ホウ酸	3.11 g

α-アルミナに各々AA2, AA3, AA5或いはRA-40を用いた前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1,300℃で2時間焼成した後、得られた酸化物を粉碎した。更にこの粉末を還元性雰囲気中1,300℃で2時間焼成した後、粉碎時間を調整し蛍光体粉末の平均粒子径X50を約8.5 μmに揃えた。

得られた蛍光体の組成式は次の通りである。尚、発光強度はRA-40を用いた蛍光体を100%として計算した値である。また、これら蛍光体の特性を次の表4に示す。



表4

原料名	粉碎時間 (分)	平均粒子径 X50(μm)	粒度分布 X90/X10	発光ピーク (nm)	発光強度 (%)
AA2	90	8.5	3.5	543	101.9
AA3	95	8.5	3.4	543	101.7
AA5	110	8.6	3.2	543	100.5
RA-40	125	8.6	4.6	543	100

前記結果の通り、本発明によるアルミン酸塩系蛍光体は、従来から用いられていた高純度アルミナRA-40を原料に用いた蛍光体に比較し粉碎が容易で且つシャープな粒度分布を有する。しかも高い発光強度を示し、極めて優れたアルミン酸塩系蛍光体である。

実施例4. 蓄光性蛍光体($\text{Sr}_{0.93} \text{Eu}_{0.02} \text{Dy}_{0.05}$)O · Al₂O₃の作成

α-アルミナ	98.9 g
炭酸ストロンチウム	274.59 g

酸化ユーロピウム	7.04 g
酸化ジスプロシウム	18.05 g
フッ化アルミニウム	16.92 g
ホウ酸	4.67 g

α -アルミナに各々AA2, AA10或いはRA-40を用いた前記原料をボールミルにて十分に混合し、還元性雰囲気中1,300℃で3時間焼成した後、得られた酸化物を粉砕した。

得られた蛍光体の組成式は次の通りであり、各蛍光体の平均粒子径、粒度分布、残光強度等の特性を次の表5に示す。尚残光強度はRA-40を用いた蛍光体を100%として計算した値である。



表5

原料名	平均粒子径 X50(μm)	粒度分布 X90/X10	残光強度(%)			
			1分後	5分後	30分後	100分後
AA2	33.8	8.8	104.9	107.5	107.4	113.3
AA10	40.3	10.9	114.6	116.2	111.8	126.7
RA-40	55.0	18.0	100	100	100	100

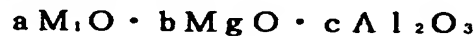
前記結果の通り、本発明による蓄光材用アルミン酸塩系蛍光体は、従来から用いられていた高純度アルミナRA-40を原料に用いた蛍光体に比較し粉砕が容易で且つシャープな粒度分布を有する。しかも、平均粒子径が小さいにもかかわらず高い残光強度を示し、極めて優れた蓄光材用アルミン酸塩系蛍光体である。

以上説明した通り、本発明によれば、粉砕が容易で且つ微粒子が少ないため発光特性に優れ、製品歩留りが高いアルミン酸塩系蛍光体を得ることが出来る。このアルミン酸塩系蛍光体は3波長形蛍光ランプ及び蓄光材用アルミン酸塩系蛍光体として工業上極めて有用なものである。

請求の範囲

1. アルミン酸塩系蛍光体の合成にあたり、原料アルミナとして一次粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以上で $30\mu\text{m}$ 以下の実質的に破砕面を有しない α -アルミナ粉末を用いることを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

2. アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体にユーロピウム(Eu)単独、又はユーロピウム(Eu)とマンガン(Mn)とからなる付活剤が添加された化合物であり、

M_1 がバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

a が0.5から4.5、 b が0から4、 c が0.5から20の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

3. アルミン酸塩系蛍光体が一般式



で示される複合酸化物基体にテルビウム(Tb)及び/又はマンガン(Mn)からなる付活剤が添加された化合物であり、

M_2 がマグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)から選ばれる少なくとも1種の金属元素であり、

d が0.9から1.1、 e が0.9から1.1、 f が5.5であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

4. アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



(M_3 はストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物、 h は0.5から1.1)

で示される複合酸化物基体に、付活剤としてのユーロピウム(Eu)が M_3 で表す金

属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加され、更に、共付活剤として、ランタン(L a)、セリウム(C e)、プラセオジウム(P r)、ネオジウム(N d)、サマリウム(S m)、ガドリニウム(G d)、テルビウム(T b)、ジスプロシウム(D y)、ホルミウム(H o)、エルビウム(E r)、ツリウム(T m)、イッテルビウム(Y b)、ルテチウム(L u)、マンガン(M n)、スズ(S n)、ビスマス(B i)、スカンジウム(S c)からなる群の少なくとも1つ以上の元素がM₃で表す金属元素に対するモル%で0.002%以上20%以下添加された残光特性を有するアルミン酸塩系蛍光体であることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

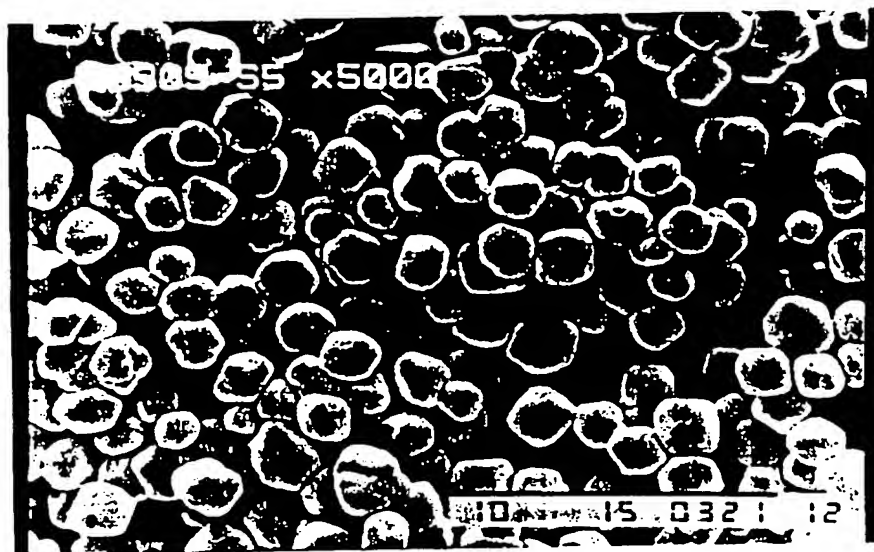
5. アルミン酸塩系蛍光体が、一般式



で示される複合酸化物基体に、更に鉛(P b)、亜鉛(Z n)及びビスマス(B i)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を添加したことを特徴とする請求項4記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

6. 一次粒子径が0.3 μm以上で30 μm以下の実質的に破砕面を有しないα-アルミナ粉末として、アルミナ純度が99.9重量%以上のものを用いることを特徴とする請求項1記載のアルミン酸塩系蛍光体の製造方法。

1 / 3



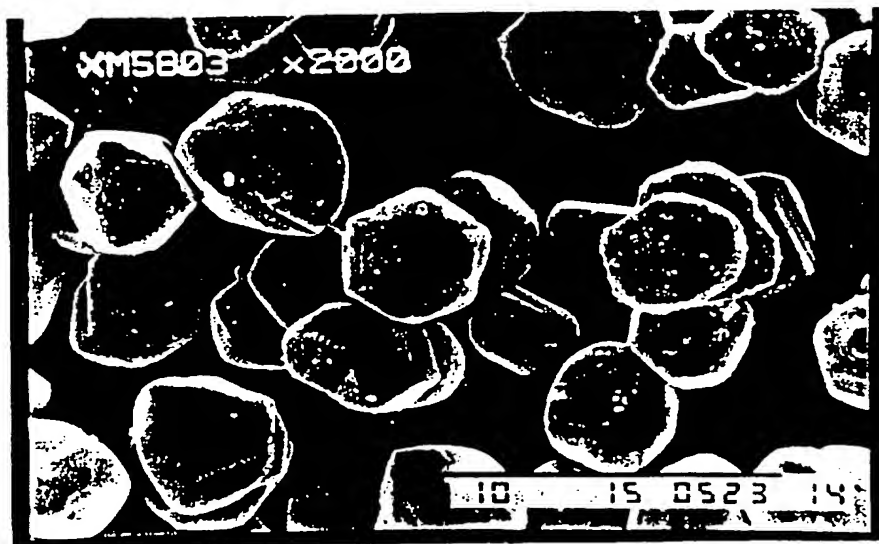
F i g . 1



F i g . 2

BEST AVAILABLE COPY

2 / 3



F i g . 3



F i g . 4

BEST AVAILABLE COPY

3 / 3

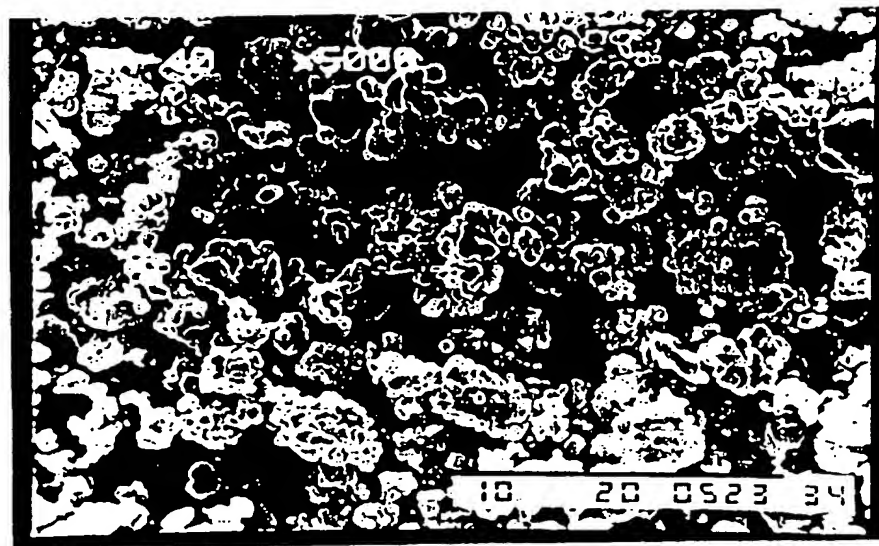


Fig. 5



Fig. 6 a

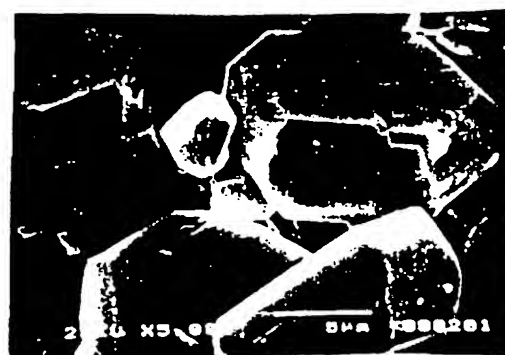


Fig. 6 b



Fig. 7 a

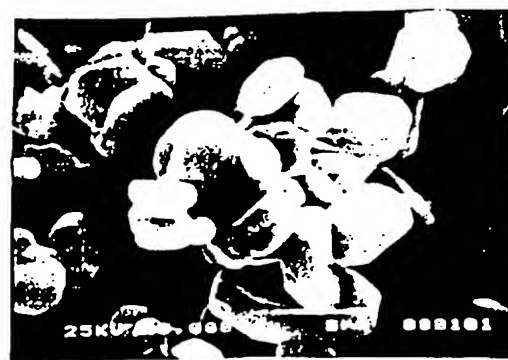


Fig. 7 b

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K11/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09K11/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 6-191833, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claim; column 11, lines 35 to 42 (Family: none)	1, 6 2 - 5
X Y	JP, 6-191835, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claim; column 17, lines 38 to 43 (Family: none)	1, 6 2 - 5
X Y	JP, 6-191836, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), July 12, 1994 (12. 07. 94), Claim; column 11, lines 19 to 25 (Family: none)	1, 6 2 - 5
Y	JP, 8-85787, A (Mitsubishi Chemical Corp.), April 2, 1996 (02. 04. 96), Claim & EP, 697453, A1 & US, 5611959, A	2
Y	JP, 5-1949947, A (Toshiba Corp.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Claim; column 7 to column 9, line 13; column 10, lines 1 to 13; column 11, lines 1 to 31; column 12, lines 1 to 31 (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 21, 1997 (21. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 28, 1997 (28. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-60147, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 5, 1996 (05. 03. 96), Claim; Tables 4, 5 & EP, 697453, A1 & US, 5611959, A	2
Y	JP, 5-230454, A (Matsushita Electronics Industry Corp.), September 7, 1993 (07. 09. 93), Claim (Family: none)	3
Y	JP, 8-127772, A (Nemoto Tokushu Kagaku K.K.), May 21, 1996 (21. 05. 96), Claim; Tables 7 to 25 & EP, 710709, A1 & AU, 9534591, A & CA, 2161820, A	4
Y	JP, 8-170076, A (Nichia Chemical K.K.), July 2, 1996 (02. 07. 96), Claim; Tables 1, 2, 4, 5 & US, 5376303, A & DE, 19521119, A1	4
Y	JP, 8-73845, A (Nichia Chemical K.K.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim; Tables 1 to 4 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C 09 K 11/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C 09 K 11/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-191833, A (住友化学工業株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲	1. 6
Y	、第 11 欄第 35 行～第 42 行 (ファミリーなし)	2-5
X	JP, 6-191835, A (住友化学工業株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲	1. 6
Y	、第 17 欄第 38 行～第 43 行 (ファミリーなし)	2-5
X	JP, 6-191836, A (住友化学工業株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94), 特許請求の範囲	1. 6
Y	、第 11 欄第 19 行～第 25 行 (ファミリーなし)	2-5
Y	JP, 8-85787, A (三菱化学株式会社) 2. 4月. 1996 (02. 04. 96), 特許請求の範囲	2
	&EP, 697453, A1&US, 5611959, A	
Y	JP, 5-1949947, A (株式会社東芝) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲、第 7 欄 ～第 9 欄第 13 行、第 10 欄第 1 行～第 13 行、第 11 欄第 1 行～第 31 行、第 12 欄第 1 行～第 31 行、(ファミリーなし)	2
Y	JP, 8-60147, A (三菱化学株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96), 特許請求の範囲、第 4 表、第 5 表 &EP, 697453, A1&US, 5611959, A	2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.97

国際調査報告の発送日

28.10.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

印

4 H 8 7 2 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

様式 PCT/ISA/210 (第 2 ページ) (1992 年 7 月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-230454, A (松下電子工業株式会社) 7. 9月. 1993 (07. 09. 93) , 特許請求の範囲、 (ファミリーなし)	3
Y	JP, 8-127772, A (根本特殊化学株式会社) 21. 5月. 1996 (21. 05. 96) , 特許請求の範囲 、第 7 表～第 2 5 表 &EP, 710709, A1&AU, 9534591, A&CA, 2161820, A	4
Y	JP, 8-170076, A (日亜化学工業株式会社) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96) , 特許請求の範囲 第 1 表、第 2 表、第 4 表、第 5 表 &US, 5376303, A&DE, 19521119, A1	4
Y	JP, 8-73845, A (日亜化学工業株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96) , 特許請求の範囲 第 1 表～第 4 表 (ファミリーなし)	5

様式 PCT/ISA/210 (第 2 ページの続き) (1992 年 7 月)